

AB

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **03252399 A**

(43) Date of publication of application: **11.11.91**

(51) Int. Cl

**C30B 29/42**

**C30B 11/04**

(21) Application number: **02048881**

(22) Date of filing: **28.02.90**

(71) Applicant: **SUMITOMO METAL MINING CO LTD**

(72) Inventor: **MATSUI MASAYOSHI  
OKABE YOSHIHIRO  
OKAWA HARU**

**(54) PRODUCTION OF SEMI-INSULATING GAAS SUBSTRATE**

(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain a semi-insulating GaAs substrate having low dislocation density and  $10^7$  specific resistance without adding chromium in growing GaAs crystal by vertical temperature gradient method by adding a specific amount of impurity such as carbon to be an acceptor to raw material crystal or the impurity and a raw material to a growing crucible.

CONSTITUTION: In growing GaAs crystal by vertical temperature gradient method, an impurity of at least one of carbon, copper, zinc, beryllium, magnesium, cadmium, lithium, gold, silver, lead, cobalt and nickel to become an acceptor in an amount to give  $1 \times 10^{15}$  atoms  $\text{cm}^{-3}$  to  $3 \times 10^{15}$  atoms  $\text{cm}^{-3}$  atomic concentration in grown crystal after subtracting concentration of impurities such as silicon or sulfur is added to raw material crystal or the impurity and a raw material are added to a growing crucible, crystal is produced and then cut into a wafer shape.

$10^{15}$  atoms  $\text{cm}^{-3}$  atomic concentration in grown crystal after subtracting concentration of impurities such as silicon or sulfur is added to raw material crystal or the impurity and a raw material are added to a growing crucible, crystal is produced and then cut into a wafer shape.

COPYRIGHT: (C)1991,JPO&Japio

## ⑫ 公開特許公報(A) 平3-252399

⑬ Int. Cl.<sup>5</sup>C 30 B 29/42  
11/04

識別記号

庁内整理番号

7158-4G  
8924-4G

⑭ 公開 平成3年(1991)11月11日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 半絶縁性GaAs基板の製造方法

⑯ 特 願 平2-48881

⑰ 出 願 平2(1990)2月28日

⑱ 発 明 者 松 井 正 好 東京都西多摩郡羽村町羽2121-13  
 ⑱ 発 明 者 岡 部 良 宏 東京都青梅市末広町2-8-1  
 ⑱ 発 明 者 大 川 晴 東京都青梅市末広町2-8-1  
 ⑲ 出 願 人 住友金属鉱山株式会社 東京都港区新橋5丁目11番3号  
 ⑳ 代 理 人 弁理士 中村 勝成 外1名

## 明 細 書

1. 発明の名称 半絶縁性GaAs基板の製造方法

## 2. 特許請求の範囲

(1) 垂直温度勾配法によりGaAs結晶を育成する際、原料結晶中或いは原料と共に育成用ルツボに炭素、銅、亜鉛、ベリリウム、マグネシウム、カドミウム、リチウム、金、銀、鉛、コバルト、ニッケルのうちの少なくとも一つのアクセプタとなる不純物を、シリコン、硫黄などのドナとなる不純物の濃度を差し引いた上でなお育成後の結晶中で $1 \times 10^{18}$ 個 $\text{cm}^{-3}$ ～ $3 \times 10^{18}$ 個 $\text{cm}^{-3}$ の原子濃度となるように添加して結晶を製造し、その後ウェハー状に切断することを特徴とする半絶縁性GaAs基板の製造方法。

## 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明はLSIやIC用基板とする抵抗率が $10^2 \Omega\text{cm}$ 以上の半絶縁性GaAs基板の製造方法に関する。

(従来の技術)

GaAsはSiよりも電子移動度が大きいことから、

マイクロ波通信素子用の基板として使われており、又次世代の超高速集積回路素子の基板として用途を広げつつある。このGaAs基板は通常液体封止引き上げ法(以下LEC法と略記)、又はクロム添加を行なう水平ブリッジマン法(以下HB法と略記)により得られたインゴットから製造されている。ところがGaAs基板上にエピタキシャル膜を成長させて製造する素子では、HB法により得られたGaAs基板は、転位密度は低いが基板中に添加されているクロムのエピタキシャル膜への悪影響があり、クロムを添加しない半絶縁性GaAs基板の供給が望まれている。又、LEC法により得られたGaAs基板は、不純物無添加で半絶縁性ではあるが、転位密度が高いために用いられない。

これらの問題点を解決すべく垂直温度勾配法(以下VOP法と略記)が試みられているが、VOP法で得られたGaAs基板はHB法で得られたGaAs基板と同等の転位密度はあるものの、比抵抗は $10^3 \Omega\text{cm}$ 台に留まっている。

LSIやIC用基板にとつては、素子間の電気

的分離が良好で、高集積化を可能にするため比抵抗の高いことが重要で、一般に  $10^7 \Omega \text{cm}$  以上が要求されている。しかし、VOP法で得られる無添加 GaAs 基板は比抵抗が上記のように低過ぎ、そのため素子間の電気的分離が不完全となり基板を介しての漏れ電流が問題となる。

(発明が解決しようとする課題)

本発明の課題は、クロム添加によらず低転位密度で且つ比抵抗が  $10^7 \Omega \text{cm}$  以上の半絶縁性 GaAs 基板を得る方法を提供することにある。

(課題を解決するための手段)

上記課題を達成するため、本発明は VOP法により GaAs 結晶を育成する際、原料結晶中或いは原料と共に育成用ルツボに炭素、銅、亜鉛、ベリリウム、マグネシウム、カドミウム、リチウム、金、銀、鉛、コバルト、ニッケルのうちの少なくとも一つのアクセプタとなる不純物を、シリコン、硫黄などのドナとなる不純物の濃度を差し引いた上で育成後の結晶中で  $1 \times 10^{18} \text{個cm}^{-3} \sim 3 \times 10^{18} \text{個cm}^{-3}$  の原子濃度となるよう添加して結晶を製造し、そ

つ育成後徐冷するために上述のように深いドナ準位が生成し、比抵抗が  $10^7 \Omega \text{cm}$  台に低下する。この比抵抗を  $10^7 \Omega \text{cm}$  以上にするために、VOP法により GaAs 結晶を育成する際、原料結晶中或いは原料と共に育成用ルツボに前記の炭素等のアクセプタとなる不純物を、育成後の結晶中で、シリコン、硫黄などのドナとなる不純物の濃度を差し引いた上で  $1 \times 10^{18} \text{個cm}^{-3} \sim 3 \times 10^{18} \text{個cm}^{-3}$  となる様添加して結晶を製造するのである。アクセプタ、ドナ、EL2 (伝導帯下 0.78 eV に位置するドナ準位) の間の濃度バランスが上記のようになることは、ドナを電気的に補償して残ったアクセプタが、EL2 に電気的に補償されることを示しており、この場合 GaAs 結晶は  $10^7 \Omega \text{cm}$  以上の比抵抗を示す半絶縁性となる。

このような濃度バランスで不純物添加して GaAs 結晶を製造することにより、クロムを添加しなくても安定して半絶縁性の基板が得られる。

(実施例)

比較例 (無添加 GaAs の製造)

の後ウェハー状に切断する点に特徴がある。

(作用)

LEC法により得られた GaAs 結晶において、アクセプタである残留炭素の原子濃度が  $1 \times 10^{18} \text{個cm}^{-3}$  よりも低い場合が稀にあるが、その場合は図に示すように、500 ~ 650 °C の温度範囲で熱処理すると伝導帯下 0.43 eV に位置する深いドナ準位 (以下深いドナ準位と略記) が生成して比抵抗が  $10^7 \Omega \text{cm}$  以下に低下し、又これを 700 °C 以上で熱処理し 450 °C まで急冷すると深いドナ準位が消滅し比抵抗が  $10^7 \Omega \text{cm}$  以上に回復することが本発明者等により確かめられている。しかし一般に LEC法で得られた結晶では、結晶育成中に炉内部材 (特にカーボンヒーター) からの汚染があるため炭素原子濃度は  $1 \times 10^{18} \text{個cm}^{-3}$  よりも高く、比抵抗が  $10^7 \Omega \text{cm}$  以下に低下することは極めて少ない。

一方、VOP法で得られた GaAs 結晶では、結晶育成系内に炭素部材を含まないので汚染が無く炭素原子濃度は常に  $1 \times 10^{18} \text{個cm}^{-3}$  以下であり、且

内径 52 mm の熱分解窒化ボロンるつぼに、GaAs 原料 700 g を種結晶である GaAs 単結晶の上になるように置き、又圧力制御用の金属 As を 15 g、他にリザーバを設けて入れ、 $10^{-4} \text{torr}$  に内部を減圧して封止した石英封管を、VOP炉にセットした。As リザーバを 615 °C に、種結晶の上端とその上の原料結晶部を 1238 ~ 1350 °C に昇温し熱分解した後、毎時 0.6 °C で降温した。結晶育成終了後、引き続いてるつぼ全体を毎分 1.0 ~ 1.5 °C の冷却速度で室温まで冷却することにより単結晶を得る VOP法により育成を行なった。VOP法により得られた炭素原子濃度  $1 \times 10^{18} \text{個cm}^{-3}$  未満の GaAs 結晶を、厚さ 0.6 mm のウェハー状に切断し、更にこれを 4 mm 角のチップに整形して比抵抗を測定した。比抵抗測定は、ホール係数測定法を用いて行なった。結果を第 1 表に示す。

実施例 1 (亜鉛添加 GaAs の製造)

VOP法により得られる炭素原子濃度  $1 \times 10^{18} \text{個cm}^{-3}$  未満の GaAs 結晶を育成する際、原料結晶中に亜鉛を、シリコンなどのドナとなる不純物原子

の濃度を差し引いた上で尚育成後の結晶中で  $3 \times 10^{16}$  個  $\text{cm}^{-3}$  以下となるように添加して結晶を製造し、その後ウェハー状に切断して比抵抗を測定した。比抵抗は、ホール係数測定法を用いて行なった。結果を第1表に示す。

第1表から明らかなように、無添加のウェハーは  $5 \times 10^{16}$  個  $\text{cm}^{-3}$  の炭素原子濃度で比抵抗は  $5 \times 10^7 \Omega\text{cm}$  であるのに比べ、本発明により製造したウェハーでは  $2 \times 10^{18}$  個  $\text{cm}^{-3}$  の亜鉛原子濃度を得ると共に  $3 \times 10^7 \Omega\text{cm}$  の半絶縁性を示している。

第 1 表

	比較例 (無添加 GaAs)	実施例 1 (亜鉛添加 GaAs)
炭素原子濃度	$5 \times 10^{16}$ 個 $\text{cm}^{-3}$	$5 \times 10^{16}$ 個 $\text{cm}^{-3}$
亜鉛原子濃度	$< 5 \times 10^{16}$ 個 $\text{cm}^{-3}$	$2 \times 10^{18}$ 個 $\text{cm}^{-3}$
ドナ濃度	$< 5 \times 10^{16}$ 個 $\text{cm}^{-3}$	$< 5 \times 10^{16}$ 個 $\text{cm}^{-3}$
EL2濃度	$1.5 \times 10^{18}$ 個 $\text{cm}^{-3}$	$1.5 \times 10^{18}$ 個 $\text{cm}^{-3}$
比抵抗	$5 \times 10^7 \Omega\text{cm}$	$3 \times 10^7 \Omega\text{cm}$

である。

#### 実施例 2 (銅添加 GaAs の製造)

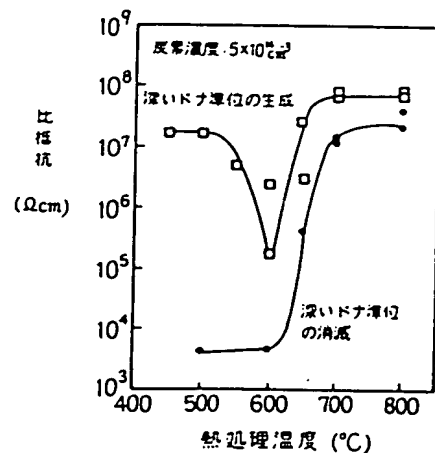
実施例 1 と同様の VOP 法により銅を、シリコン等のドナとなる不純物原子の濃度を差し引いた上でなお育成後の結晶中で  $3 \times 10^{16}$  個  $\text{cm}^{-3}$  以下となるよう添加して結晶を製造し、その後ウェハー状に切断して比抵抗を測定した。比抵抗は、ホール係数測定法を用いて行なった。実施例 1 で得られたと同様に、銅を添加したウェハーでは  $2 \times 10^{18}$  個  $\text{cm}^{-3}$  の銅原子濃度を得ると共に  $3 \times 10^7 \Omega\text{cm}$  の半絶縁性を示した。

#### (発明の効果)

このように本発明によれば、クロムを添加しないで低転位密度の半絶縁性 GaAs 基板を得ることができ、GaAs の IC、LSI 化に大きく貢献することが出来る。又、本発明は VOP 法と原理を同じくする垂直ブリッジマン法にも適用できることは云うまでもない。

#### 4 図面の簡単な説明

図は本発明の基本となる深いドナ単位の生成、消滅による比抵抗変化の温度依存性を示すグラフ



出 願 人 住友金属鉱山株式会社

代 理 人 弁理士 中 村 勝 成  
同 山 本 正 結

手 続 補 正 書 (自発)

平成 2 年 7 月 通

特 許 庁 長 官 植 松 敏 郎

1. 事 件 の 表 示

平成 2 年 特 許 第 48881 号

2. 発 明 の 名 称 半絶縁性 GaAs 基板の製造方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 東京都港区新橋 5 丁目 11 番 3 号  
氏 名 (名称) 住友金属鉱山株式会社

4. 代 理 人

住 所 東京都新宿区新宿 1 丁目 12 - 15  
(新宿東洋ビル) 電話 356-0775  
氏 名 (6177) 弁理士 中 村 勝彦 (外 1 名)

5. 補正命令の日付

6. 補正により増加する発明の数

7. 補 正 の 対 象

明細書の発明の詳細な説明の欄



8. 補 正 の 内 容

明細書 4 頁 6、9、10 行、6 頁 6、7、8、9 行の各行中の「C」を「C」と訂正する。